

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	ターミナル* (参考)
H 0 1 M 10/30		H 0 1 M 10/30	Z 5 H 0 0 3
2/22		2/22	B 5 H 0 1 6
4/24		4/24	J 5 H 0 2 2
4/32		4/32	5 H 0 2 8
4/38		4/38	A
審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 9 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平11-106506

(22) 出願日 平成11年4月14日 (1999. 4. 14)

(71) 出願人 000003539

東芝電池株式会社

東京都品川区南品川3丁目4番10号

(72) 発明者 鈴木 秀治

東京都品川区南品川3丁目4番10号 東芝  
電池株式会社内

(72) 発明者 田口 幸治

東京都品川区南品川3丁目4番10号 東芝  
電池株式会社内

(74) 代理人 100058479

弁理士 鈴江 武彦 (外6名)

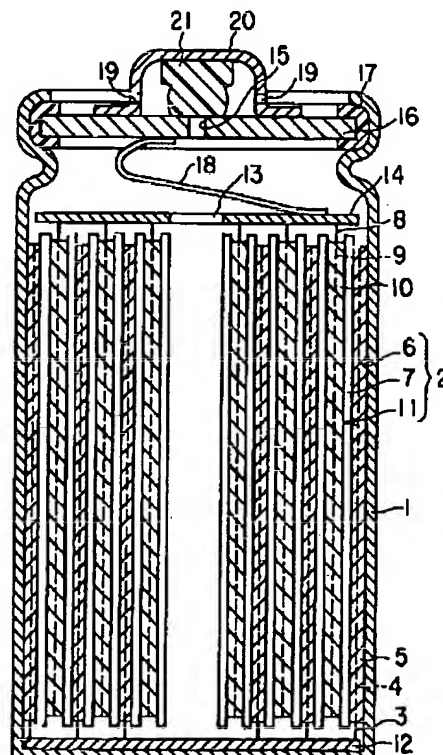
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ニッケル水素二次電池

(57) 【要約】

【課題】 大電流放電時における作動電圧の低下を抑制することが可能なニッケル水素二次電池を提供する。

【解決手段】 負極端子を兼ねる容器1と、前記容器1内に収納され、正極11と負極6との間にセパレータ7が介在された構造の電極群2とを具備したニッケル水素二次電池において、前記正極11は、活物質を含む合剤10が導電性基板9に保持された構造を有し、前記合剤保持領域10の理論容量1Ah当たりの面積が30cm<sup>2</sup>以上で、前記負極6は、飽和磁化が0.2emu/g～1.0emu/gであるニッケルを含有した水素吸蔵合金粉末を含むことを特徴とする。



#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 負極端子を兼ねる容器と、前記容器内に収納され、正極と負極との間にセパレータが介在された構造の電極群とを具備したニッケル水素二次電池において、

前記正極は、活物質を含む合剤が導電性基板に保持された構造を有し、前記合剤保持領域の理論容量1Ah当たりの面積が $30\text{ cm}^2$ 以上で、

前記負極は、飽和磁化が $0.2\text{ emu/g} \sim 1.0\text{ emu/g}$ であるニッケルを含有した水素吸蔵合金粉末を含むことを特徴とするニッケル水素二次電池。

【請求項2】 前記負極は、前記水素吸蔵合金粉末を含む合剤が導電性基板に下端部を除いて担持された構造を有し、前記負極の下端は前記電極群において前記正極の下端よりも突出していると共に、負極集電板を介して前記容器の底部と電氣的に接続されていることを特徴とする請求項1記載のニッケル水素二次電池。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、正極および水素吸蔵合金を含む負極を改良したニッケル水素二次電池に関する。

##### 【0002】

【従来の技術】各種の電動工具や電動補助付き自転車、さらに最近開発された電気自動車などの駆動電源としては、充放電が可能で携帯に便利な点から各種の二次電池が使用されている。

【0003】前記用途に適した二次電池としては、大電流放電が可能であるという特徴を有するニッケル・カドミウム二次電池が多く採用されている。これは、前記ニッケル・カドミウム二次電池はその内部抵抗が低く、かつ時間率当たりの放電電流（放電率）が大きく、さらに過充電・過放電を行なった場合でも電池特性の劣化を起こし難いという特性を有することに起因する。

【0004】一方、ノート型パソコンや携帯電話などの小形電子機器の駆動電源としては、ニッケル・水素二次電池が広く用いられている。これは、ニッケル・水素二次電池は同一サイズのニッケル・カドミウム二次電池に比べてその内部抵抗が高く、かつ放電率も小さいものの、放電容量がその二次電池に比べて1.5～2倍と大きく、さらに形状が小型であっても、微小電流で駆動可能な電子機器を長期間にわたって駆動することが可能であるためである。

【0005】また、水素吸蔵合金を含む負極は従来の代表的なアルカリ二次電池用負極の材料であるカドミニウムに比較して単位重量または単位容積当たりのエネルギー密度を大きくすることができ、電池の高容量化を可能にする他、環境汚染の恐れが少ないばかりか、電池特性も優れているという特徴を有する。

##### 【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来より市販されているニッケル・水素二次電池は、1時間率の1～3倍程度の放電時（満充電量を20分から1時間で放電する時）に始めて公称容量を得ることができるため、微小電流で駆動可能な前記小型電子機器の電源としては有効であるものの、大電流を必要とする電動工具や電気自動車などの電源としては事実上、使用できないという問題があった。例えば、従来のニッケル・水素二次電池において1時間率の5倍を超えるような大電流で放電させると、つまり満充電量を12分未満で放電させると作動電圧が大幅に低下する。そのうえ、 $-10^\circ\text{C}$ 以下の低温環境下で使用すると、1時間率の1～3倍程度の放電における作動電圧が著しく低下し、放電容量が公称容量を下回るという問題点がある。

【0007】本発明は、大電流放電時における作動電圧の低下を抑制することが可能なニッケル水素二次電池を提供しようとするものである。

##### 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明に係わるニッケル水素二次電池は、負極端子を兼ねる容器と、前記容器内に収納され、正極と負極との間にセパレータが介在された構造の電極群とを具備したニッケル水素二次電池において、前記正極は、活物質を含む合剤が導電性基板に保持された構造を有し、前記合剤保持領域の理論容量1Ah当たりの面積が $30\text{ cm}^2$ 以上で、前記負極は、飽和磁化が $0.2\text{ emu/g} \sim 1.0\text{ emu/g}$ であるニッケルを含有した水素吸蔵合金粉末を含むことを特徴とするものである。

##### 【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明に係わるアルカリ二次電池（円筒形ニッケル水素二次電池）を図1を参照して説明する。

【0010】有底円筒状の金属製容器1（例えば、表面にニッケルメッキが施された鋼からなる）内には、電極群2が収納されている。この電極群2は、図1および図2に示すように、下側端部に無地部（無孔部）3を有する多孔質導電性基板4を有し、かつ少なくとも開口部領域両面に水素吸蔵合金を含む負極合剤5が担持された帯状負極6と帯状セパレータ7と上側端部に無地部（無孔部）8を有する多孔質導電性基板9を有し、かつ少なくとも開口部領域両面に活物質である水酸化ニッケル粒子を含む正極合剤10が担持された帯状正極11とを前記負極6の無地部3が一方の側に表出し、前記正極11の無地部8が反対側に表出するように相互にずらして積層し、この積層物を渦巻状に巻回することにより作製される。

【0011】前記電極群2の負極6の無地部3下端は、例えば円板状の負極集電板12（例えば、ニッケルまたは表面にニッケルメッキが施された鋼からなる）に溶接されている。この負極集電板12は、前記容器1内に収

納された後に、その中心付近を容器1底面に溶接されている。前記電極群2の正極11の無地部8上端は、図1に示すように中央に穴13が開口された円板状正極集電板14（例えば、ニッケルまたは表面にニッケルメッキが施された銅からなる）に溶接されている。アルカリ電解液は、前記容器1内に収容されている。

【0012】中央に孔15を有する円形の封口板16は、前記容器1の上部開口部に配置されている。リング状の絶縁性ガスケット17は、前記封口板16の周縁と前記容器1の上部開口部内面の間に配置され、前記上部開口部を内側に縮径するカシメ加工により前記容器1に前記封口板16を前記ガスケット17を介して気密に固定している。正極リード18は、一端が前記正極11の正極集電板14に接続され、他端が前記封口板16の下面に接続されている。

【0013】複数のガス抜き孔19を有する帽子形状をなす正極端子20は、前記封口板16上にその封口板16の孔15を覆うように取り付けられている。ゴム製の安全弁21は、前記封口板16と前記正極端子20で囲まれた空間内に前記孔15を塞ぐように配置されている。

【0014】次に、前記負極6、正極11、セパレータ7および電解液について説明する。

【0015】1) 負極6

この負極6は、前述したように下側端部に無地部3を有する多孔質導電性基板4を有し、かつ多孔質導電性基板4の少なくとも開口部領域両面に常温における飽和磁化が $0.2 \text{ emu/g} \sim 1.0 \text{ emu/g}$ であるNiを含有した水素吸蔵合金を含む負極合剤5を形成した構造を有する。この負極合剤は、例えば、飽和磁化が $0.2 \text{ emu/g} \sim 1.0 \text{ emu/g}$ であるNiを含有した水素吸蔵合金粉末に導電材を添加し、結着剤および水と共に混練して調製したペーストを、前述した無地部を有する多孔質導電性基板に充填し、乾燥した後、加圧成形することにより形成される。

【0016】前記水素吸蔵合金としては、少なくとも希土類元素及びニッケルを含むものが好ましい。具体的には、 $\text{LaNi}_5$ 、 $\text{MmNi}_5$ （Mmはミッシュメタル）、 $\text{LmNi}_5$ （LmはLa富化したミッシュメタル）、これら合金のNiの一部を少なくともAl及びMnで置換した多元素系のものを挙げることができる。前述した多元素系の水素吸蔵合金は、Niの置換元素としてAl及びMnの他に、Co、Ti、Cu、Zn、Zr、Cr及びBから選ばれる少なくとも1種の元素を含んでいても良い。中でも、一般式 $\text{LnNi}_w\text{Co}_x\text{Al}_y\text{Mn}_z$ （ただし、Lnは希土類元素、原子比 $w, x, y, z$ はそれぞれ $3.30 \leq w \leq 4.50$ 、 $0.50 \leq x \leq 1.10$ 、 $0.20 \leq y \leq 0.50$ 、 $0.05 \leq z \leq 0.20$ で、かつその合計値が $4.90 \leq w+x+y+z \leq 5.50$ を示す）で表されるものを用いることが

好ましい。前記原子比 $w, x, y, z$ のより好ましい値は、それぞれ $3.80 \leq w \leq 4.20$ 、 $0.70 \leq x \leq 0.90$ 、 $0.30 \leq y \leq 0.40$ 、 $0.08 \leq z \leq 0.13$ で、かつその合計値が $5.00 \leq w+x+y+z \leq 5.20$ である。

【0017】前記水素吸蔵合金の飽和磁化を前記範囲に規定するのは次のような理由によるものである。飽和磁化は、水素吸蔵合金表面のニッケルリッチ層（強磁性成分）によるものである。前記飽和磁化を $0.2 \text{ emu/g}$ 未満にすると、ニッケルリッチ層が少ないため、反応活性が劣り、低温での大電流放電特性を向上することが困難になる。一方、前記飽和磁化が $1.0 \text{ emu/g}$ を超えるものは、表面に腐食が生じているため、大電流放電特性を改善することができないばかりか、長寿命を得られない。特に、飽和磁化は、 $0.3 \text{ emu/g} \sim 0.8 \text{ emu/g}$ の範囲内にすることが好ましい。

【0018】飽和磁化が前述した特定範囲内にある水素吸蔵合金粉末は、例えば、少なくとも希土類元素及びニッケルを含む水素吸蔵合金粉末に酸またはアルカリ処理を施して表面付近のニッケルを選択的に残留させることにより得られる。

【0019】酸処理には、例えば、HCl水溶液、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 水溶液などを使用することができる。

【0020】酸性水溶液の濃度は、 $0.01 \sim 1.0 \text{ N}$ の範囲にすることが好ましい。濃度をかかる範囲にすると、飽和磁化が前述した特定範囲内にある水素吸蔵合金粉末が得られやすくなる。

【0021】また、酸性水溶液の温度は、 $0 \sim 40^\circ\text{C}$ の範囲にすることが好ましい。液温をかかると、飽和磁化が前述した特定範囲内にある水素吸蔵合金粉末が得られやすくなる。

【0022】アルカリ処理には、例えば、KOH水溶液などを使用することができる。

【0023】アルカリ水溶液の濃度は、 $0.1 \sim 8.0 \text{ N}$ の範囲にすることが好ましい。濃度をかかる範囲にすると、飽和磁化が前述した特定範囲内にある水素吸蔵合金粉末が得られやすくなる。

【0024】また、アルカリ水溶液の温度は、 $40 \sim 100^\circ\text{C}$ の範囲にすることが好ましい。液温をかかると、飽和磁化が前述した特定範囲内にある水素吸蔵合金粉末が得られやすくなる。

【0025】前記結着剤としては、例えばカルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリテトラフルオロエチレン等を挙げることができる。

【0026】前記導電材としては、例えばカーボンブラック等を用いることができる。

【0027】前記導電性基板としては、パンチドメタル、エキスパンデッドメタル、穿孔剛板、ニッケルネットなどの二次元基板や、フェルト状金属多孔体や、スポン

ンジ状金属基板などの三次元基<sup>9</sup>を挙げるができる。

#### 【0028】2) 正極11

この正極11は、前述したように上側端部に無地部8を有する多孔質導電性基板9を有し、かつ多孔質導電性基板9の少なくとも開口部領域両面に活物質である水酸化ニッケル粒子を含む正極合剤10を形成した構造を有する。この正極合剤は、例えば活物質である水酸化ニッケル粒子に導電材料を添加し、結着剤および水と共に混練して調製したペーストを、前述した導電性基板に充填し、乾燥した後、成形することにより形成される。また、正極合剤保持領域の理論容量1Ah当たりの面積は、 $30\text{cm}^2$ 以上である。

【0029】前記水酸化ニッケル粒子としては、例えば単一の水酸化ニッケル粒子、または亜鉛、コバルト、ビスマス、銅のような金属を金属ニッケルと共に共沈された水酸化ニッケル粒子を用いることができる。特に、後者の水酸化ニッケル粒子を含む正極は、高温状態における充電効率をより一層向上することが可能になる。

【0030】前記水酸化ニッケル粒子は、X線粉末回折法による(101)面のピーク半価幅が $0.8^\circ/2\theta$  ( $\text{Cu-K}\alpha$ )以上であることが好ましい。より好ましい水酸化ニッケル粒子のピーク半価幅は $0.9\sim 1.0^\circ/2\theta$  ( $\text{Cu-K}\alpha$ )である。

【0031】前記導電材料としては、例えば金属コバルト、コバルト酸化物、コバルト水酸化物等を挙げるができる。

【0032】前記高分子結着剤としては、例えばカルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリテトラフルオロエチレン等を挙げることができる。

【0033】前記導電性基板としては、例えばニッケル、ステンレスまたはニッケルメッキが施された金属から形成された網状、スポンジ状、繊維状、もしくはフェルト状の金属多孔体等を挙げるができる。

【0034】前記正極合剤領域の理論容量1Ah当たりの面積を $30\text{cm}^2$ 未満にすると、正極と負極との対向面積が小さくなるため、単位対向面積当たりの放電電流が大きくなり、放電時の抵抗が高くなる。トータル放電電流が大きくなるほど、放電時の内部抵抗の増加が顕著になるため、前述したように正極合剤領域の面積が小さい二次電池は大電流放電時の作動電圧の低下を抑制することが困難になる。ところで、特定サイズの電池において使用される電極群の径及び高さはほぼ一定であるため、理論容量1Ah当たりの面積を大きくするには正極の厚さを薄くして正極の捲回数を多くする必要がある。理論容量1Ah当たりの面積が $100\text{cm}^2$ を超えると、正極が薄くなり強度が低下するため、正負極をセパレータを介在させて渦巻き状に捲回することにより電極群を作製する際に正極に亀裂を生じたり、あるいは破断

を生じる恐れがある。<sup>10</sup>正極の反応面積の増加に伴ってセパレータの反応面積を増加させる必要があることから、セパレータの占有体積が多くなり、容量が低下する恐れがある。よって、正極合剤領域の理論容量1Ah当たりの面積は、 $30\text{cm}^2\sim 100\text{cm}^2$ の範囲にすることが好ましい。特に好ましい範囲は、 $38\text{cm}^2\sim 80\text{cm}^2$ である。

#### 【0035】3) セパレータ7

このセパレータ7としては、例えばポリアミド繊維製不織布、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン繊維製不織布、またはこれらの不織布に親水性官能基を付与したものを挙げるができる。

#### 【0036】4) アルカリ電解液

このアルカリ電解液としては、例えば水酸化ナトリウム( $\text{NaOH}$ )と水酸化リチウム( $\text{LiOH}$ )の混合液、水酸化カリウム( $\text{KOH}$ )と $\text{LiOH}$ の混合液、 $\text{KOH}$ と $\text{LiOH}$ と $\text{NaOH}$ の混合液等を用いることができる。

【0037】なお、本発明に係わるニッケル水素二次電池は円板状の負極集電板を負極の無地部下端に接続させる形態に限らず、複数の帯状の負極集電板を負極の無地部下端に接続し、これら帯状の負極集電板を容器底部の内面にスポット溶接等により接続した形態にしてもよい。

【0038】また、前述した図1においては、正極の上端部にある無地部に正極集電板を接続させる構成にしたが、本発明に係わるニッケル水素二次電池は正極の上端部に無地部を形成する代わりに帯状の正極タブを接続し、この正極タブを封口板16の下面に接続する構成にしても良い。

【0039】また、前述した図1においては、正極と負極とをセパレータを介して渦巻き状に捲回した電極群が有底円筒状容器内に収納された構造の円筒形ニッケル水素二次電池に適用した例を説明したが、正極と負極とをその間にセパレータを介在させながら交互に積層した電極群が有底矩形筒状容器内に収納された構造の角形ニッケル水素二次電池に同様に適用することができる。

【0040】以上説明した本発明によれば、負極端子を兼ねる容器と、前記容器内に収納され、正極と負極との間にセパレータが介在された構造の電極群とを具備したニッケル水素二次電池において、前記正極が活物質を含む合剤が導電性基板に保持された構造を有し、前記合剤保持領域の理論容量1Ah当たりの面積を $30\text{cm}^2$ 以上にし、前記負極に飽和磁化が $0.2\text{emu/g}\sim 1.0\text{emu/g}$ であるニッケルを含有した水素吸蔵合金粉末を含ませることによって、常温並びに低温における大電流放電容量を向上することができる。

【0041】すなわち、ニッケル水素二次電池は一般的にニッケルカドミウム二次電池に比べてその容積エネルギー密度が大きいため、同一サイズの電池を同じ時間率

で放電させた場合、放電電流が小さくなり、作動電圧が低下する。前述したニッケル水素二次電池において、高い放電率で作動させても電池作動電圧の低下を抑制ないし防止するにはその内部抵抗を可能な限り低くする必要がある。

【0042】正極合剤保持領域の理論容量1Ah当たりの面積を $30\text{ cm}^2$ 以上にすることによって、正極と負極との対向面積を大きくすることができるため、単位対向面積当たりの放電電流を小さくすることができ、大電流で放電する際の内部抵抗を低減することが可能になる。

【0043】また、低温下で大電流放電を行うと常温に比べて作動電圧が低下するのは、アルカリ電解液の凍結を除けば、負極に含まれる水素吸蔵合金粉末の表面活性が失活していることが主な原因である。水素吸蔵合金粉末の表面活性の失活は、主に負極を作製する際に生じる。飽和磁化が $0.2\text{ emu/g} \sim 1.0\text{ emu/g}$ であるニッケルを含有する水素吸蔵合金粉末は、強磁性を示すニッケルリッチ層が表面に適量形成されているため、負極を作製する際に表面が酸化されるのを抑制することができる。よって、得られた負極に含まれる水素吸蔵合金粉末は、表面活性を向上することができるため、低温下で大電流放電した際に作動電圧が低下するのを抑制することができる。

【0044】従って、正極合剤保持領域の理論容量1Ah当たりの面積と少なくともニッケルを含有する水素吸蔵合金粉末の飽和磁化とを規制することによって、大電流放電時の内部抵抗を低減できると共に、水素吸蔵合金粉末の表面活性を向上することができるため、常温並びに低温において大電流で放電した際に、作動電圧が低下するのを抑制することができ、放電容量を向上することができる。

【0045】ところで、ニッケル水素二次電池は、負極が外周に配置された電極群を容器（例えば有底円筒状容器）内に収納し、前記負極を前記容器の内周面に接触させることにより導通を取っている。このような構造の二次電池では、微小電流を取出す場合には前記負極-容器間の接触抵抗は大きな電圧低下を誘発しないものの、放電電流が大きくなると、前記接触抵抗は作動電圧の低下に大きく影響を与える。

【0046】このようなことから、前記負極を前記水素吸蔵合金粉末を含む合剤が導電性基板に下端部を除いて担持された構造にし、前記負極の下端を前記電極群において前記正極の下端よりも突出させると共に、負極集電板を介して前記容器の底部と電気的に接続することによって、負極と容器との間の接触抵抗を著しく低減できるため、大電流放電時における作動電圧の低下を効果的に抑制することができる。

【0047】また、前記負極集電板を備える二次電池において、前述した図1に示すように電極群2の正極11

の無地部8上端に中央に開口された円板状正極集電板14をスポット溶接し、この正極集電板14に接続された正極リード18を通して正極端子として機能する封口板16に接続すれば、電池の内部抵抗をより一層低減でき、さらに負極6の無地部3下端を円板状の負極集電板12に接続した構造との相互作用により、渦巻状に巻回した電極群2の形状安定性を向上できるため、電池の組み立ても容易に行なうことができる。

【0048】

【実施例】以下、本発明の好ましい実施例を図面を参照して詳細に説明する。

【0049】まず、正極I、II及び負極A～Fを以下に説明する方法で作製した。

【0050】＜正極Iの作製＞水酸化ニッケル粉末100重量部に対し、一酸化コバルト粉末11重量部、カルボキシメチルセルロース（CMC）0.33重量部、ポリテトラフルオロエチレンのディスパージョン（比重1.5、固形分60重量%）を固形分換算で0.56重量部及び水50重量部を配合し、混練することによりペーストを調製した。つづいて、このペーストをニッケルメッキ繊維基板内に充填し、乾燥した後、ローラプレスを行って圧延し、さらに裁断することにより上側端に無地部を有し、正極合剤保持領域の理論容量1Ah当たりの面積が $20\text{ cm}^2$ である正極を作製した。

【0051】＜正極IIの作製＞正極の長さ及び厚さを変更して正極合剤保持領域の理論容量1Ah当たりの面積を $30\text{ cm}^2$ にすること以外は、前述した正極Iと同様にして正極IIを得た。

【0052】＜負極Aの作製＞ $\text{LmNi}_{4.0}\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Al}_{0.35}$ （但し、Lmは、La富化したミッシュメタルである）で表され、平均粒径が $35\text{ }\mu\text{m}$ で、常温における飽和磁化が下記表1に示す値である水素吸蔵合金粉末100重量部にアクリル酸ナトリウムとビニルアルコールとの共重合体0.3重量部、カルボキシメチル化スチレンブタジエンゴム（トルエン不溶分60重量%）1重量部、カーボンブラック1重量部、ニッケル粉末1重量部及び水50重量部を添加し、混練することによりペーストを調製した。これらのペーストを下側端に無地部を有する導電性基板としてのパンチドメタルシートに塗布、乾燥、プレス、さらに裁断して下側端に無地部を有する負極を作製した。

【0053】＜負極Bの作製＞ $\text{LmNi}_{4.0}\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Al}_{0.35}$ （但し、Lmは、La富化したミッシュメタルである）で表される平均粒径が $35\text{ }\mu\text{m}$ の水素吸蔵合金粉末を8NのKOH水溶液に $25^\circ\text{C}$ で30分間浸漬した後、汙過し、水洗し、常温乾燥することにより常温における飽和磁化が下記表1に示す値である水素吸蔵合金粉末を得た。

【0054】得られた水素吸蔵合金粉末100重量部にアクリル酸ナトリウムとビニルアルコールとの共重合体

0.3重量部、カルボキシメチルステレンブタジエンゴム（トルエン不溶分60重量%）1重量部、カーボンブラック1重量部、ニッケル粉末1重量部及び水50重量部を添加し、混練することによりペーストを調製した。これらのペーストを下端に無地部を有する導電性基板としてのパンチドメタルシートに塗布、乾燥、プレス、さらに裁断して下側端に無地部を有する負極を作製した。

【0055】＜負極C～Dの作製＞8N-KOH水溶液の液温を下記表1に示すように変更すること以外は前述した負極Bで説明したのと同様にしてアルカリ処理を行うことにより飽和磁化が下記表1に示す値である水素吸蔵合金粉末を得た。得られた水素吸蔵合金粉末を用いること以外は、前述した負極Bで説明したのと同様にして負極C～Dを作製した。

【0056】＜負極Eの作製＞ $\text{LaMnNi}_{4.0}\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Al}_{0.35}$ （但し、Laは、La富化したミッシュメタルである）で表される平均粒径が $35\mu\text{m}$ の水素吸蔵合金粉末を1Nの $\text{H}_2\text{SO}_4$ 水溶液に $25^\circ\text{C}$ で30分間浸漬した後、戸過し、水洗し、常温乾燥することにより常温における飽和磁化が下記表1に示す値である水素吸蔵合金粉末を得た。得られた水素吸蔵合金粉末を用いること以外は、前述した負極Bで説明したのと同様にして負極Eを作製した。

【0057】＜負極Fの作製＞ $\text{H}_2\text{SO}_4$ 水溶液への浸漬時間を下記表1に示すように変更すること以外は前述した負極Eで説明したのと同様にして酸処理を行うことにより飽和磁化が下記表1に示す値である水素吸蔵合金粉末を得た。得られた水素吸蔵合金粉末を用いること以外は、前述した負極Bで説明したのと同様にして負極Fを作製した。

【0058】（実施例1）前記負極B、親水化ポリプロピレン繊維製不織布からなるセパレータおよび前記正極IIを前述した図2に示すように前記負極6の無地部3が下部側に表出し、前記正極11の無地部8が上部側に表出するように相互にずらして積層し、この積層物を渦巻状に巻回することにより電極群を作製した。つづいて、前記電極群2の負極6の無地部3下端にニッケル製で円板状の負極集電板12をスポット溶接した。また、前記電極群2の正極11の無地部8上端に前述した図1に示すように中央に穴13が開口された円板状をなすニッケル製正極集電板14をスポット溶接した。このような電極群を有底円筒状容器に収納した後、前記正極集電板14の穴13および前記電極群2の中央の円柱状空洞部を通して前記負極集電板12の中心付近を前記容器1底面にスポット溶接した。この後、7Nの水酸化カリウムおよび1Nの水酸化リチウムからなる電解液を収容し、封口等を行うことにより前述した図1に示す構造を有する4/5Aサイズの円筒状ニッケル水素二次電池を組み立てた。

【0059】（実施例2）負極として負極Cを用いること以外は、前述した実施例1と同様にして円筒状ニッケル水素二次電池を組み立てた。

【0060】（実施例3）負極として負極Dを用いること以外は、前述した実施例1と同様にして円筒状ニッケル水素二次電池を組み立てた。

【0061】（実施例4）負極として負極Eを用いること以外は、前述した実施例1と同様にして円筒状ニッケル水素二次電池を組み立てた。

【0062】（実施例5）負極として負極Fを用いること以外は、前述した実施例1と同様にして円筒状ニッケル水素二次電池を組み立てた。

【0063】（比較例1）負極として負極Aを用いること以外は、前述した実施例1と同様にして円筒状ニッケル水素二次電池を組み立てた。

【0064】（比較例2）正極として正極Iを、負極として負極Aを用いること以外は、前述した実施例1と同様にして円筒状ニッケル水素二次電池を組み立てた。

【0065】（比較例3）正極として正極Iを、負極として負極Bを用いること以外は、前述した実施例1と同様にして円筒状ニッケル水素二次電池を組み立てた。

【0066】（比較例4）正極として正極Iを、負極として負極Dを用いること以外は、前述した実施例1と同様にして円筒状ニッケル水素二次電池を組み立てた。

【0067】（比較例5）正極として正極Iを、負極として負極Fを用いること以外は、前述した実施例1と同様にして円筒状ニッケル水素二次電池を組み立てた。

【0068】得られた実施例1～5および比較例1～5の二次電池について、下記(i)～(iv)の充放電試験を行った。

【0069】(i)室温下において1時間率で1.2時間の充電を行ない、30分間休止した後、 $-10^\circ\text{C}$ において1時間率の1倍の電流で放電し、その時の作動電圧が1000mVに達するまでの放電容量を測定した。

【0070】(ii)室温下において1時間率で1.2時間の充電を行ない、30分間休止した後、 $-10^\circ\text{C}$ において1時間率の3倍の電流で放電し、その時の作動電圧が1000mVに達するまでの放電容量を測定した。

【0071】(iii)室温下において1時間率で1.2時間の充電を行ない、30分間休止した後、 $-10^\circ\text{C}$ において1時間率の5倍の電流で放電し、その時の作動電圧が1000mVに達するまでの放電容量を測定した。

【0072】(iv)室温下において1時間率で1.2時間の充電を行ない、30分間休止した後、 $-10^\circ\text{C}$ において1時間率の10倍の電流で放電し、その時の作動電圧が1000mVに達するまでの放電容量を測定した。

【0073】なお、(i)～(iv)の各充放電試験後、常温において1時間率の1倍の電流で電池電圧が1000mVになるまで放電し、次の充放電試験前の残存容量を揃えた。

【0074】このようにして得た結果を図3に示す。なお、図3の縦軸は(i)～(iv)の各放電容量の公称容量に対する比率を示し、横軸は1時間率に対する

放電率を示す。

【0075】

【表1】

	正極	理論容量1Ah 当たりの面積 (cm <sup>2</sup> )	負極	飽和磁化 (emu/g)	処理溶液	浸漬温度 (°C)	浸漬時間 (分)
比較例1	II	30	A	0.130	—	—	—
実施例1	II	30	B	0.215	8N-KOH	25	30
実施例2	II	30	C	0.316	8N-KOH	45	30
実施例3	II	30	D	0.990	8N-KOH	80	30
実施例4	II	30	E	0.380	1N-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	25	30
実施例5	II	30	F	0.902	1N-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	25	60
比較例2	I	20	A	0.130	—	—	—
比較例3	I	20	B	0.215	8N-KOH	25	30
比較例4	I	20	D	0.990	8N-KOH	80	30
比較例5	I	20	F	0.902	1N-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	25	60

【0076】図3から明らかなように合剤保持領域の理論容量1Ah当たりの面積が30cm<sup>2</sup>以上である正極と飽和磁化が0.2emu/g～1.0emu/gであるニッケルを含有した水素吸蔵合金粉末を含む負極とを備えた実施例1～5の二次電池は、飽和磁化が前記範囲より小さい比較例1の二次電池、正極合剤の面積及び飽和磁化の双方が小さい比較例2の二次電池及び正極合剤の面積が小さい比較例3～5の二次電池に比べて、低温において高率放電した際に高い放電容量を維持できることがわかる。

【0077】

【発明の効果】以上説明したように本発明によれば、常温並びに低温下での大電流放電時における作動電圧の低下を抑制することが可能で、各種の電動工具や電動補助付き自転車、電気自動車などの駆動電源として有用なニッケル水素二次電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係わるニッケル水素二次電池を示す断面図。

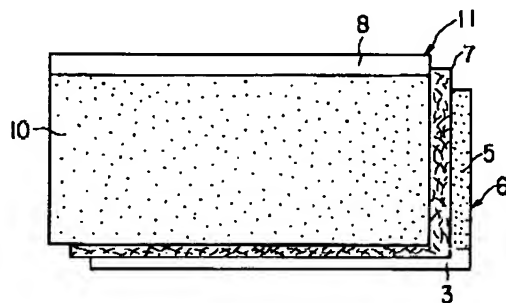
【図2】図1の二次電池に組込まれる電極群の展開図。

【図3】実施例1～4、比較例1～6の1時間率に対する放電率と放電容量との関係を示す線図。

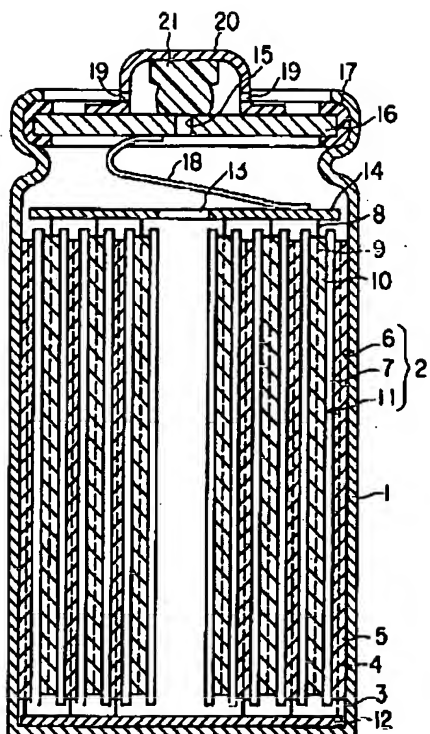
【符号の説明】

- 1…容器、
- 2…電極群、
- 3, 8…無地部、
- 6…負極、
- 7…セパレータ、
- 11…正極、
- 12…負極集電板、
- 16…封口板、
- 17…絶縁ガasket。

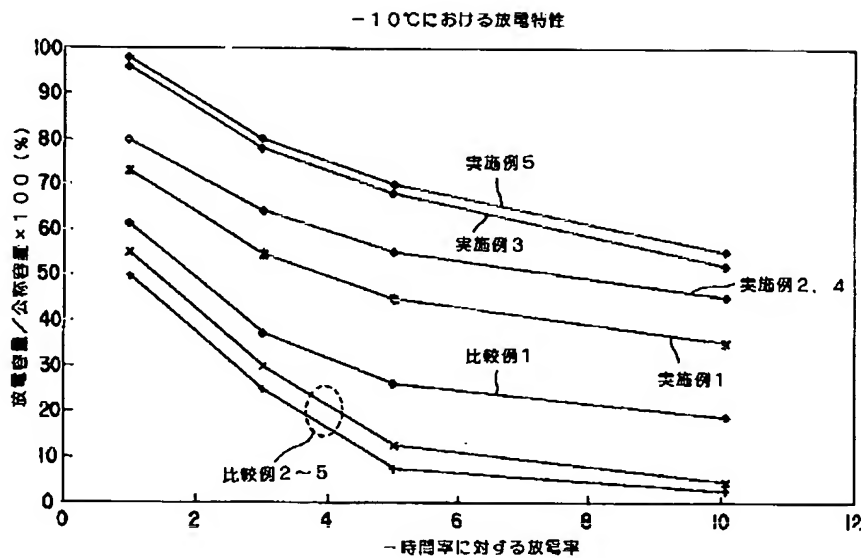
【図2】



【図1】



【図3】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.7

H01M 10/28

識別記号

FI

H01M 10/28

(参考)

A

BEST AVAILABLE COPY

(72)発明者 武野 和太  
東京都品川区南品川3丁目4番10号 東芝  
電池株式会社内

F ターム(参考) 5H00 01 BB02 BD00  
5H016 AA02 AA05 BB09 EE01 HH00  
HH04  
5H022 AA04 CC08 CC16 CC22  
5H028 AA01 AA05 CC11 HH00 HH10

BEST AVAILABLE COPY